

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-004506

(43)Date of publication of application : 08.01.2004

(51)Int.Cl.

G03G 9/097

G03G 9/08

(21)Application number : 2002-365557

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 17.12.2002

(72)Inventor : OTA GENICHI

(30)Priority

Priority number : 2002088133

Priority date : 27.03.2002

Priority country : JP

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrostatic charge image developing toner with negative electrostatic charging property which has small variation in electrostatic charging quantity due to environmental changes, high print density, small photoreceptor fogging in high-temperature/high-humidity environment, and small fogging during endurance and is adaptive to a high-speed printer.

**SOLUTION:** In the electrostatic charge image developing toner which contains at least a binder resin, a coloring agent and an electrostatic charging control agent, the electrostatic charging control agent contains a negative electrostatic charging control resin (A) consisting of a polymer having a structure unit with a negative charging functionality and a nigrosine dye (B). Here, a calculated value of an expression  $(c \times 100)/(a \times b)$  is 2.0 to 7.0, where (a) is the content (wt.%) of the structure unit with the negative charging functionality in the negative charging control resin (A), (b) is the content (wt.%) of the negative charging control resin (A) for 100 wt.pts. binding resin, and (c) is the content (wt.pts.) of nigrosine dye (B) for 100 wt.pts. binding resin.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-4506

(P2004-4506A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

G03G 9/097

G03G 9/08

F 1

G03G 9/08 346

G03G 9/08 311

G03G 9/08 351

テーマコード (参考)

2H005

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2002-365557 (P2002-365557)

(22) 出願日 平成14年12月17日 (2002.12.17)

(31) 優先権主張番号 特願2002-88133 (P2002-88133)

(32) 優先日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(74) 代理人 100093528

弁理士 西川 繁明

(72) 発明者 太田 玄一

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日

本ゼオン株式会社内

Fターム (参考) 2H005 AA11 AA13 CA05 CA21 DA02

DA03 EA03 EA06 EA07

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】環境変動による帯電量の変化が小さく、印字濃度が高く、高温／高湿環境下での感光体カブリが少なく、耐久時のカブリが少なく、高速プリンターに対応することができる負帯電性の静電荷像現像用トナーを提供すること。

【解決手段】少なくとも結着樹脂、着色剤、及び帯電制御剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該帯電制御剤が、負帯電性官能基を持つ構造単位を有する重合体からなる負帯電制御樹脂 (A) とニグロシン染料 (B) とを含有する。負帯電制御樹脂 (A) 中の負帯電性官能基を持つ構造単位の含有量を a (重量%) とし、結着樹脂 100 重量部に対する負帯電制御樹脂 (A) の含有量を b (重量部) とし、結着樹脂 100 重量部に対するニグロシン染料 (B) の含有量を c (重量部) としたとき、式  $(c \times 100) / (a \times b)$  の計算値が 2.0 ～ 7.0 の範囲内にある。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも結着樹脂、着色剤、及び帯電制御剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて

(1) 該帯電制御剤が、負帯電性官能基を持つ構造単位を有する重合体からなる負帯電制御樹脂 (A) とニグロシン染料 (B) とを含有し、かつ

(2) 負帯電制御樹脂 (A) 中の負帯電性官能基を持つ構造単位の含有量を a (重量%) とし、結着樹脂 100 重量部に対する負帯電制御樹脂 (A) の含有量を b (重量部) とし、結着樹脂 100 重量部に対するニグロシン染料 (B) の含有量を c (重量部) としたとき、これらが下記の関係式 (I)

$$2.0 \leq (c \times 100) / (a \times b) \leq 7.0 \quad \dots (I)$$

を満足するものである

ことを特徴とする負帯電性の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 2】

負帯電制御樹脂 (A) が、負帯電性官能基を持つ構造単位としてスルホン酸基を持つ単量体からなる構造単位を有する重量平均分子量 1,000 ~ 100,000 の重合体である請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 3】

少なくとも結着樹脂、着色剤、及び帯電制御剤を含有する着色粒子の表面に、該結着樹脂のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する樹脂からなる被覆層が形成されたコア・シェル型構造を有するカプセルトナーである請求項 1 または 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、静電荷像現像用トナーに関し、さらに詳しくは、環境変動による帯電量の変化が小さく、印字濃度が高く、高温／高湿環境下での感光体カブリが少なく、さらには耐久時のカブリが少なく、高速プリンターに対応することができる負帯電性の静電荷像現像用トナーに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

電子写真複写機やレーザービームプリンタなどの電子写真方式の画像形成装置において、感光体上に形成される静電潜像は、結着樹脂中に着色剤や帯電制御剤などの添加剤を分散させた着色粒子からなる静電荷像現像用トナー（以下、単に「トナー」と呼ぶことがある）により現像されている。

## 【0003】

トナーは、一般に、粉碎トナーと重合トナーとに大別される。粉碎トナーは、予め合成した結着樹脂に、着色剤、帯電制御剤などの添加剤を溶融混練して、粉碎し、分級することにより得ることができる。重合トナーは、重合性単量体、着色剤、帯電制御剤などを含有する重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に微小な液滴として分散させた後、重合させることにより得ることができる。

## 【0004】

感光体上に形成される静電潜像は、正帯電または負帯電の静電荷像である。トナーにより感光体上の静電潜像を現像するには、トナーに十分な帯電性を付与することが必要である。そのため、トナーには、正帯電性または負帯電性を有する各種帯電制御剤を含有させている。負帯電制御剤としては、アゾ系含クロム錯塩染料やアゾ系含鉄錯塩染料などの含金属錯塩染料が代表的なものである。正帯電制御剤としては、ニグロシン染料や第 4 級アンモニウム塩化合物などがある。

## 【0005】

しかし、これらの帯電制御剤を用いたのでは、カブリの発生や画像濃度の低下などの問題

10

20

30

40

50

を生じ易い。また、これらの帯電制御剤は、親水性が強いため、重合トナーの製造時に、水系分散媒体中での重合性単量体組成物からなる微小な液滴の安定性が損なわれ易い。

#### 【0006】

そこで、従来の帯電制御剤に代わる樹脂型の帯電制御剤について、様々な提案がなされている。例えば、特開平3-175456号公報には、スチレン系単量体と第4級アンモニウム塩基含有アクリル酸エステルとの共重合体からなる正帯電性の帯電制御樹脂（即ち、「正帯電制御樹脂」）を用いた重合トナーが開示されている。特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報、及び特開平3-243954号公報には、スルホン酸基を含有する共重合体からなる負帯電性の帯電制御樹脂（即ち、「負帯電制御樹脂」）を含有させた重合トナーが開示されている。

10

#### 【0007】

このような正帯電性または負帯電性の帯電制御樹脂を用いると、印字の初期には、トナーの帯電性が良好で、カブリのない比較的高画質の画像が得られる。しかし、帯電制御樹脂を含有するトナーは、低温低湿環境下で連続印字を行うと、トナーの帯電が上昇し、早い段階で印字濃度が薄くなる。また、帯電制御樹脂を含有するトナーは、画質の環境依存性が大きく、特に高温高湿環境下では、十分な高画質を維持することが困難である。さらに、負帯電制御樹脂を用いた場合には、連続印字によりトナーの飛散が発生しやすい。

#### 【0008】

一方、帯電制御剤の機能を改善するために、正帯電性の帯電制御剤と負帯電性の帯電制御剤とを併用する方法が提案されている。例えば、特開平4-195166号公報には、スルホン酸基含有炭化水素基を有するアクリルアミド系単量体を含有する共重合体からなる負帯電制御樹脂と、それとは逆極性の電荷制御作用を有する第4級アンモニウム塩化合物からなる電荷制御剤とを併用したトナーが提案されている。該公報には、負帯電制御樹脂と第4級アンモニウム塩化合物とを併用すると、トナーを二成分系現像剤として用いた場合に、トナー帯電の分布がシャープになると報告されている。しかし、負帯電制御樹脂と第4級アンモニウム塩化合物とを併用したのでは、十分な印字濃度を得ることができず、高温高湿環境下での感光体カブリも著しくなる。

20

#### 【0009】

特開平6-161156号公報には、負帯電制御剤のアゾ系含金属塩染料と正帯電制御剤のニグロシン染料との混合物を用いた重合トナーの製造方法が開示されている。該公報には、これらの帯電制御剤の併用により、好ましくない乳化重合を防止しつつ、帯電量を適正な値に調節した小粒径の重合トナーが得られると記載されている。しかし、帯電制御剤として、アゾ系含金属塩顔料とニグロシン染料とを併用すると、十分な印字濃度を得ることが困難であり、高温高湿環境下での感光体カブリが多くなり、耐久性カブリも不満足となる。

30

#### 【0010】

特開2000-347445号公報には、正帯電制御樹脂と負帯電制御樹脂とを併用することにより、粒径分布がシャープで、流動性と保存性に優れ、帯電量の環境依存性が小さく、連続印字による画質の低下の少ないトナーの得られることが開示されている。該公報には、正帯電制御樹脂または負帯電制御樹脂をそれぞれ単独で使用した場合や、これらの帯電制御樹脂をニグロシン染料やアゾ系含金属塩顔料などの帯電制御剤と併用した場合には、画質の環境依存性が大きく、不満足な結果しか得られないことが示されている。

40

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、環境変動による帯電量の変化が小さく、印字濃度が高く、高温／高湿環境下での感光体カブリが少なく、さらには耐久時のカブリが少なく、高速プリンターに対応することができる負帯電性の静電荷像現像用トナーを提供することにある。

#### 【0012】

本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究した結果、帯電制御剤として負帯電制御樹脂とニグロシン染料とを併用し、かつ負帯電制御樹脂中の負帯電性官能基を持つ構造単

50

位の含有量と、結着樹脂100重量部に対する負帯電制御樹脂の含有量と、結着樹脂100重量部に対するニグロシン染料の含有量とが特定の関係式を満足する場合に、前記目的を達成できることを見出した。

#### 【0013】

一般に、帯電制御樹脂と通常の帯電制御剤との併用は、作用効果の観点から、特開2000-347445号公報で積極的に否定されていることから見て、負帯電制御樹脂とニグロシン染料との特定の選択された範囲での併用により、優れた作用効果を奏するトナーの得られることは、驚くべきことである。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

かくして、本発明によれば、少なくとも結着樹脂、着色剤、及び帯電制御剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、

(1) 該帯電制御剤が、負帯電性官能基を持つ構造単位を有する重合体からなる負帯電制御樹脂(A)とニグロシン染料(B)とを含有し、かつ

(2) 負帯電制御樹脂(A)中の負帯電性官能基を持つ構造単位の含有量をa(重量%)とし、結着樹脂100重量部に対する負帯電制御樹脂(A)の含有量をb(重量部)とし、結着樹脂100重量部に対するニグロシン染料(B)の含有量をc(重量部)としたとき、これらが下記の関係式(I)

$$2.0 \leq (c \times 100) / (a \times b) \leq 7.0 \quad \dots (I)$$

を満足するものである

ことを特徴とする負帯電性の静電荷像現像用トナーが提供される。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

##### 1. 負帯電制御樹脂

本発明で用いる負帯電制御樹脂(A)は、負帯電性をもたらす官能基(即ち、負帯電性官能基)を有する重合体である。負帯電制御樹脂は、負帯電性官能基を持つビニル系単量体と、これと共重合可能な他のビニル系単量体との共重合体であることが好ましいが、重合後の変性処理により当該官能基を導入した重合体であってもよい。結着樹脂との相溶性の観点から、負帯電性官能基を持つ単量体単位とビニル芳香族炭化水素単量体単位と(メタ)アクリレート単量体単位とを含有する共重合体が特に好ましい。負帯電制御樹脂がトナー中の結着樹脂に相溶するものであると、トナーの帯電性が均一になる。負帯電制御樹脂は、重合トナー製造時における重合性単量体組成物中への分散性の観点から、スチレン系単量体に溶解するものであることが好ましい。

#### 【0016】

負帯電性官能基としては、例えば、酸無水物基、カルボキシル基、硫酸残基、スルホン酸基、リン酸基、及びそれらの塩などが挙げられる。非磁性一成分現像剤用トナーの製造には、スルホン酸基や硫酸残基が好ましく、スルホン酸基が特に好ましい。

#### 【0017】

負帯電制御樹脂の重量平均分子量は、通常1,000~100,000、好ましくは2,000~50,000、より好ましくは3,000~30,000である。負帯電制御樹脂の重量平均分子量が大きすぎると、トナー製造時のハンドリングが悪くなったり、それを含有する重合性単量体組成物の液滴の大きさがバラバラになるため、粒径分布がシャープなトナーを得ることが困難になる。負帯電制御樹脂の重量平均分子量が小さすぎると、着色剤の分散性が低下したり、保存性が低下したりする。負帯電制御樹脂の重量平均分子量は、テトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィによって測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量である。

#### 【0018】

負帯電制御樹脂中の負帯電性官能基を持つ単量体に由来する構造単位の含有量は、通常0.5~15重量%、好ましくは1~10重量%、より好ましくは2~9重量%である。負

10

20

30

40

50

帯電性官能基を持つ構造単位の含有量が少なすぎると、帯電能力や帯電抑制能力が低下する傾向を示す。この構造単位が多すぎると、負帯電トナーの帯電量が高くなりすぎて、印字濃度が低くなる傾向がみられる。

#### 【0019】

負帯電制御樹脂(A)としては、重合トナー製造時の重合性単量体組成物の液滴の分散安定性、トナーの帯電制御性、画質等の点から、スルホン酸基を有する重合体が好ましく、スルホン酸基含有(メタ)アクリレート単量体由来の構造単位と他の重合性単量体由来の構造単位とを有する共重合体がより好ましく、スルホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体由来の構造単位とビニル芳香族炭化水素単量体由来の構造単位と(メタ)アクリレート単量体由来の構造単位とからなる共重合体が特に好ましい。

10

#### 【0020】

このような共重合体は、スルホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体、ビニル芳香族炭化水素単量体、及び(メタ)アクリレート単量体を重合開始剤を用いて、乳化重合、分散重合、懸濁重合、または溶液重合するなどの方法により得ることができる。これらの中でも、目的とする重量平均分子量を有する共重合体を得やすい点で溶液重合法が好ましい。重合開始剤としては、アゾ系開始剤や有機過酸化物などが挙げられる。重合温度は、通常50~200℃である。重合時間は、通常0.5~20時間である。

#### 【0021】

負帯電制御樹脂の製造に用いられるビニル芳香族炭化水素単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどが挙げられる。(メタ)アクリレート単量体としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシルなどが挙げられる。

20

#### 【0022】

スルホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体としては、2-アクリルアミド-1-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-ブタンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-ヘキサンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-オクタンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-ドデカンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-テトラデカンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-フェニルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2,2,4-トリメチルペンタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルフェニルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-(4-クロロフェニル)プロパンスルホン酸、3-アクリルアミド-3-メチルブタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-n-デカンスルホン酸、4-メタクリルアミドベンゼンスルホン酸などのアクリルアミドアルキルスルホン酸類；2-アクリルアミド-2-カルボキシメチルプロパンスルホン酸などのアクリルアミドカルボキシアリルスルホン酸類；2-アクリルアミド-2-(2-ピリジン)プロパンスルホン酸などのアクリルアミド-複素環基含有アリルスルホン酸類；及びこれらの金属塩が挙げられる。これらのスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体は、単独であっても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

#### 【0023】

各単量体の使用割合は、任意に選択することができるが、共重合体中のビニル芳香族炭化水素単量体由来の構造単位の割合は、通常70~98重量%、好ましくは75~95重量%、より好ましくは80~90重量%である。(メタ)アクリレート単量体由来の構造単位の割合は、通常1.5~29.5重量%、好ましくは4~24重量%、より好ましくは8~18である。スルホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体由来の構造単位は、通常0.5~20重量%、好ましくは1~10重量%、より好ましくは2~9重量%である。

40

#### 【0024】

#### 2. ニグロシン染料

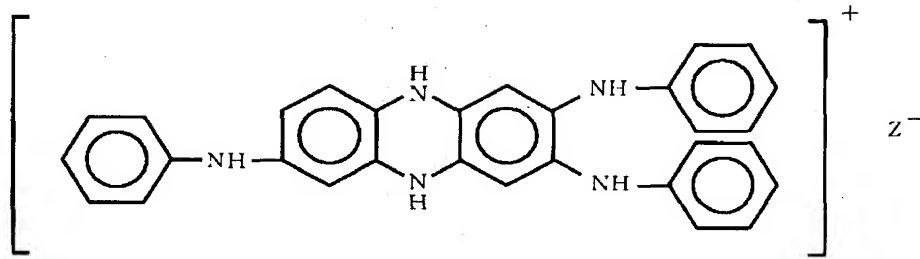
本発明では、負帯電制御樹脂(A)と組み合わせ使用する帯電制御剤として、公知のものの中から正帯電制御剤であるニグロシン染料(B)を選択して使用する。ニグロシン染

50

料は、下記式

【0025】

【化1】



10

【0026】

(式中、 $Z^-$ は、スルホン酸などのアニオン種である。)

で表わされる化合物が代表的なものであるが、各種置換基を有するものであってもよい。市販のニグロシン染料としては、オリエント化学工業社製のボントロンN-01、ボントロンN-07などが挙げられる。

【0027】

### 3. 負帯電制御樹脂とニグロシン染料の使用量

本発明では、負帯電制御樹脂と正帯電制御剤のニグロシンとを併用するが、負帯電性でかつ諸特性に優れたトナーを得るために、負帯電制御樹脂中の負帯電性官能基を持つ構造単位の含有量と、結着樹脂100重量部に対する負帯電制御樹脂の含有量と、結着樹脂100重量部に対するニグロシン染料の含有量とが特定の関係式を満足することが必要である。

20

【0028】

より具体的に、負帯電制御樹脂(A)中の負帯電性官能基を持つ構造単位の含有量を $a$ (重量%)とし、結着樹脂100重量部に対する負帯電制御樹脂(A)の含有量を $b$ (重量部)とし、結着樹脂100重量部に対するニグロシン染料(B)の含有量を $c$ (重量部)としたとき、これらが下記の関係式(1)

$$2.0 \leq (c \times 100) / (a \times b) \leq 7.0 \quad \dots (1)$$

30

を満足することが必要である。

【0029】

負帯電制御樹脂(A)中の負帯電性官能基を持つ構造単位の含有量の $a$ 重量%としては、負帯電性官能基を持つ構造単位を有する重合体を合成するときに使用した「負帯電性官能基を持つ単量体」の共重合割合(重量%)を使用することができる。また、結着樹脂100重量部に対する負帯電制御樹脂の含有量 $b$ 重量部、及びニグロシン染料の含有量 $c$ 重量部としては、重合トナーの場合、それぞれ重合性単量体100重量部に対する使用割合(重量部)を用いることができる。

【0030】

負帯電制御樹脂(A)とニグロシン染料(B)とを併用しても、 $a$ 、 $b$ 、及び $c$ が関係式(1)を満足しない場合には、目的を達成することができない。例えば、 $(c \times 100) / (a \times b)$ の計算値が2.0未満と小さい場合には、低温/低湿(L/L)、常温/常湿(N/N)、及び高温/高湿(H/H)のいずれの環境条件下でも印字濃度が低くなり、高温/高湿(H/H)条件下での感光体カブリが著しくなる。一方、 $(c \times 100) / (a \times b)$ の計算値が7.0を超過して大きくなると、いずれの環境条件下でも印字濃度が低くなり、高温/高湿条件下での感光体カブリが著しくなり、さらには耐久性カブリが多くなる。

40

【0031】

また、正帯電制御剤として、ニグロシン染料以外の正帯電制御剤を用いると、前記関係式(1)を満足する場合であっても、いずれの環境条件下でも印字濃度が低くなり、高温/

50

高温条件下での感光体カブリが著しくなる。通常の負帯電制御剤とニグロシン染料とを併用した場合には、いずれの環境条件下でも印字濃度が低くなり、高温／高温条件下での感光体カブリが著しくなり、さらには耐久性カブリが多くなる。

#### 【0032】

本発明では、負帯電制御樹脂とニグロシン染料とを特定の範囲内で併用することにより、粒径分布がシャープで、流動性と保存性に優れ、低温／低温下及び高温／高温下のいずれの環境においても帯電性があまり変化せず、さらには、連続印字を行っても画質の低下が抑制される静電荷像現像用トナーを得ることができる。

#### 【0033】

負帯電制御樹脂（A）の使用割合は、結着樹脂100重量部に対して、通常0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部である。ニグロシン染料（B）の使用割合は、結着樹脂100重量部に対して、通常0.05～0.5重量部、好ましくは0.1～0.4重量部である。この結着樹脂の重量部は、結着樹脂を形成するのに使用する重合性単量体の重量部で代替することができる。

#### 【0034】

負帯電制御樹脂（A）とニグロシン染料（B）の合計の使用割合は、結着樹脂100重量部に対して、好ましくは0.15～20重量部、より好ましくは0.3～10重量部であり、特に好ましくは1～5重量部である。負帯電制御樹脂（A）とニグロシン染料（B）との使用比率（A：B）は、好ましくは10：1～10：5（重量比）である。

#### 【0035】

#### 4. 静電荷像現像用トナー

本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤、及び帯電制御剤（前述の負帯電制御樹脂とニグロシン染料）を含有する着色粒子であればよく、その製造法によって特に制限されない。本発明のトナーは、例えば、粉碎法や重合法により得ることができる。また、着色粒子の表面に樹脂被覆層を形成したコア・シェル型構造を有するカプセルトナーであってもよい。本発明のトナーは、重合法によって得られる重合トナーであることが好適である。

#### 【0036】

重合トナーは、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤、及び帯電制御剤を含有する重合性単量体組成物を重合することにより得ることができる。重合性単量体が重合して生成する重合体が結着樹脂となる。水系分散媒体として、イオン交換水などを用いることができ、所望によりアルコールなどの親水性溶媒を加えてもよい。

#### 【0037】

コア・シェル型構造を有する重合トナーは、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤、及び帯電制御剤を含有する単量体組成物を重合することにより得られた着色粒子をコア粒子とし、該コア粒子の存在下にシェル用重合性単量体を重合することにより得ることができる。シェル用重合性単量体が重合して形成される重合体層が樹脂被覆層（シェル）となる。

#### 【0038】

重合性単量体組成物には、必要に応じて、離型剤、架橋性単量体、マクロモノマー、分子量調整剤、滑剤、分散助剤などの各種添加剤を含有させることができる。

#### 【0039】

##### （1）重合性単量体

結着樹脂を形成するための重合性単量体として、モノビニル単量体、架橋性単量体、マクロモノマー等を挙げることができる。この重合性単量体が重合され、重合体粒子中の結着樹脂成分となる。

#### 【0040】

モノビニル単量体としては、具体的には、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；（メタ）アクリル酸；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）

10

20

30

40

50



アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボニル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；等が挙げられる。

【0041】

モノビニル単量体は、単独で用いても、複数の単量体を組み合わせて用いてもよい。これらモノビニル単量体のうち、芳香族ビニル単量体単独、芳香族ビニル単量体と(メタ)アクリル酸の誘導体との組み合わせなどが好適に用いられる。

【0042】

モノビニル単量体と共に、架橋性単量体及び架橋性重合体を用いるとホットオフセットが有効に改善される。架橋性単量体は、2個以上のビニル基を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のビニル基を2個有する化合物、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等のビニル基を3個以上有する化合物等を挙げるができる。

【0043】

架橋性重合体は、重合体中に2個以上のビニル基を有する重合体であり、具体的には、分子内に2個以上の水酸基を有するポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリエチレングリコール等の重合体と、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和カルボン酸単量体を縮合反応することにより得られるエステルを挙げるができる。

【0044】

これらの架橋性単量体及び架橋性重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。使用量は、モノビニル単量体100重量部に対して、通常10重量部以下、好ましくは0.01~7重量部、より好ましくは0.05~5重量部、特に好ましくは0.1~3重量部である。

【0045】

モノビニル単量体と共にマクロモノマーを用いると、高温での保存性と低温での定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有するもので、数平均分子量が、通常1,000~30,000のオリゴマーまたはポリマーである。数平均分子量が上記範囲内にあると、マクロモノマーの溶融性を損なうことなく、定着性及び保存性が維持できるので好ましい。

【0046】

マクロモノマー分子鎖の末端にある重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合としては、アクリロイル基、メタクリロイル基などを挙げることができ、共重合のし易さの観点からメタクリロイル基が好ましい。マクロモノマーは、前記モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものが好ましい。

【0047】

マクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独でまたは2種以上を重合して得られる重合体、ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマーなどを挙げるができるが、これらの中でも、親水性のものが好ましく、特にメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを単独で、あるいはこれらを組み合わせて重合して得られる重合体が好ましい。

【0048】

マクロモノマーを使用する場合、その使用量は、モノビニル単量体100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.03~5重量部、より好ましくは0.05

10

20

30

40

50

～1重量部である。マクロモノマーの使用量が上記範囲内にあると、トナーの保存性を維持して、定着性が向上するので好ましい。

#### 【0049】

##### (2) 着色剤

着色剤としては、カーボンブラックやチタンホワイトなどのトナーの分野で用いられている各種顔料及び染料を使用することができる。黒色着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシンベースの染顔料類；コバルト、ニッケル、四三酸化鉄、酸化鉄マンガン、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；等を挙げることができる。カーボンブラックを用いる場合、一次粒径が20～40nmであるものを用いると良好な画質が得られ、また、トナーの環境への安全性も高まるので好ましい。カラートナー用着色剤としては、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤、シアン着色剤などを使用することができる。

10

#### 【0050】

イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物などが用いられる。具体的には、例えば、C. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、74、83、90、93、95、95、97、109、110、111、120、128、129、138、147、155、168、180、181などがある。この他、ネフトールイエローS、ハンザイエローG、C. I. バットイエロー等が挙げられる。

#### 【0051】

マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン化合物、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物などがある。具体的には、例えば、C. I. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48、48：2、48：3、48：4、57、57：1、58、60、63、64、68、81、81：1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、163、166、169、170、177、184、185、187、202、206、207、209、220、251、254などが挙げられる。この他、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

20

#### 【0052】

シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物などが挙げられる。具体的には、例えば、C. I. ピグメントブルー1、2、3、6、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、16、17、60、62、66などがある。この他、フタロシアニンブルー、C. I. バットブルー、C. I. アシッドブルーなどが挙げられる。

30

#### 【0053】

これらの着色剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。着色剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1～50重量部、好ましくは1～20重量部の割合で用いられる。

#### 【0054】

##### (3) 滑剤・分散助剤

着色剤のトナー粒子中への均一分散等を目的として、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸、脂肪酸とNa、K、Ca、Mg、Zn等の金属とからなる脂肪酸金属塩などの滑剤；シラン系またはチタン系カップリング剤等の分散助剤；などを使用してもよい。このような滑剤や分散剤は、着色剤の重量を基準として、通常1/1000～1/1程度の割合で使用される。

#### 【0055】

##### (4) 帯電制御剤

本発明は、帯電制御剤として、前述の負帯電制御樹脂とニグロシン染料とを併用するが、本発明の目的を損なわない少量の範囲内で、これら以外の帯電制御剤や帯電制御樹脂を含

40

50

有させてもよい。

【0056】

#### (5) 離型剤

オフセット防止または熱ロール定着時の離型性の向上などの目的で、離型剤を重合性単量体組成物中に含有させることができる。離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどのポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクタムなどの石油系ワックスおよびその変性ワックス；フィッシュアトログシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリスレート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサミリスレートなどの多官能エステル化合物；などが挙げられる。これらは、1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0057】

これらのうち、合成ワックス、末端変性ポリオレフィンワックス類、石油系ワックス、多官能エステル化合物などが好ましい。多官能エステル化合物のなかでも示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が30～200℃、好ましくは40～160℃、より好ましくは50～120℃の範囲にあるペンタエリスリトールエステルや、同吸熱ピーク温度が50～80℃の範囲にあるジペンタエリスリトールエステルなどの多官能エステル化合物を使用すると、トナーの定着性と剥離性とのバランス面で特に好ましい。

【0058】

昇温時の吸熱ピーク温度が30～200℃の範囲にあるペンタエリスリトールエステルや同吸熱ピーク温度が50～80℃の範囲にあるジペンタエリスリトールエステルなどの多官能エステル化合物の中でも、分子量が1,000以上で、スチレン100重量部に対して25℃で5重量部以上溶解し、酸価が10mg/KOH以下のものは、トナーの定着温度低下に対して顕著な効果を示すのでより好ましい。吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。

【0059】

離型剤の使用割合は、結着樹脂（重合性単量体）100重量部に対して、通常0.1～50重量部、好ましくは0.5～20重量部、より好ましくは1～10重量部である。

【0060】

#### (6) 重合開始剤

重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2,2'-アゾビス（2-メチルーN-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、1,1',3,3'-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物類などを挙げることができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を使用することができる。

【0061】

これらの中でも、使用される重合性単量体に可溶な油溶性の重合開始剤を選択することが好ましく、必要に応じて、水溶性の重合開始剤をこれと併用することもできる。重合開始剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1～20重量部、好ましくは0.3～15重量部、より好ましくは0.5～10重量部の割合で用いる。

【0062】

10

20

30

40

50

重合開始剤は、重合性単量体組成物中に予め添加することができるが、懸濁重合の場合は、液滴形成工程終了後または重合反応の途中の懸濁液、乳化重合の場合は、乳化工程終了後または重合反応の途中の乳化液に直接添加することもできる。

#### 【0063】

##### (7) 分子量調整剤

重合に際して、分子量調整剤を添加することが好ましい。分子量調整剤としては、例えば、t-ブチルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。分子量調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられる。

#### 【0064】

##### (8) 分散安定剤

本発明に用いる分散安定剤は、難水溶性金属化合物のコロイドを含有するものが好適である。難水溶性金属化合物としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、などの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；りん酸カルシウムなどのりん酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタンなどの金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄の金属水酸化物；等を挙げることができる。これらのうち、難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性が向上するので好適である。

#### 【0065】

難水溶性金属化合物のコロイドを含有する分散剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布D50（個数粒径分布の50%累積値）が0.5μm以下で、D90（個数粒径分布の90%累積値）が1μm以下であることが好ましい。

#### 【0066】

分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1～20重量部の割合で使用する。この割合が少なすぎると、十分な重合安定性を得ることが困難であり、重合凝集物が生成しやすくなる。逆に、この割合が多すぎると、水溶液粘度が大きくなって重合安定性が低くなる。

#### 【0067】

本発明においては、必要に応じて、水溶性高分子を含有する分散剤を用いることができる。水溶性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等を例示することができる。本発明においては、界面活性剤を使用する必要はないが、帯電特性の環境依存性が大きくならない範囲で、懸濁重合を安定に行うために使用することができる。

#### 【0068】

##### (9) 重合トナーの製造方法

###### 1. 重合法

重合トナーは、重合性単量体の重合により生成した結着樹脂と着色剤と帯電制御剤などを含有する重合体粒子である。この重合トナーは、例えば、以下の工程により得ることができる。重合性単量体、着色剤、帯電制御剤、その他の添加剤などを混合機を用いて混合し、必要に応じて、メディア型湿式粉碎機（例えば、ビーズミル）などを用いて湿式粉碎し、重合性単量体組成物を得る。重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に分散させ、攪拌し、単量体組成物の均一な液滴（体積平均粒径が50～1000μm程度の一次液滴）を形成する。重合開始剤の添加時期は、早期重合を避けるため、水系

分散媒体中で液滴の大きさが均一になってからでよい。

【0069】

水系分散媒体中に単量体組成物の液滴が分散した懸濁液に重合開始剤を添加混合し、さらに、高速回転剪断型攪拌機を用いて、液滴の粒径が目的とするトナー粒子に近い小粒径になるまで攪拌する。このようにして形成された微小粒径の液滴（体積平均粒径が1～12  $\mu\text{m}$ 程度程度の二次液滴）を含有する懸濁液を重合反応器に仕込み、通常5～120℃、好ましくは35～95℃の温度で懸濁重合を行う。重合温度が低すぎると、触媒活性が高い重合開始剤を用いなければならないので、重合反応の管理が困難になる。重合温度が高すぎると、低温で溶融する添加剤を含む場合、これがトナー表面にブリードし、保存性が悪くなることがある。

10

【0070】

重合性単量体組成物の微小な液滴の体積平均粒径及び粒径分布は、重合トナーの体積平均粒径や粒径分布に影響する。液滴の粒径が大きすぎると、生成する重合トナー粒子が大きくなり、画像の解像度が低下するようになる。液滴の粒径分布が広いと、定着温度のばらつきが生じ、カブリ、トナーフィルミングの発生などの不具合が生じるようになる。したがって、液滴は、予定しているトナー粒子の大きさまで小さくするように造粒することが望ましい。

【0071】

重合性単量体組成物の液滴の体積平均粒径は、通常1～12  $\mu\text{m}$ 、好ましくは2～10  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは3～8  $\mu\text{m}$ である。重合性単量体組成物の液滴の粒径分布（体積平均粒径／数平均粒径）は、通常1～3、好ましくは1～2.5、より好ましくは1～2である。特に微細な液滴を造粒する場合には、高速回転する回転子と、それを取り囲み、かつ小孔または櫛歯を有する固定子との間隙に、単量体組成物を含有する水系分散媒体を流通させる方法が好適である。

20

【0072】

重合性単量体として前述のモノビニル単量体の中から1種以上を選択するが、トナーの定着温度を下げるには、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が通常80℃以下、好ましくは40～80℃、より好ましくは50～70℃程度の重合体を形成し得る単量体または単量体の組み合わせを選択することが好ましい。本発明において、結着樹脂を構成する共重合体の $T_g$ は、使用する単量体の種類と使用割合に応じて算出される計算値（計算 $T_g$ ）である。

30

【0073】

懸濁重合により、重合性単量体の重合により生成した結着樹脂と着色剤と帯電制御剤などを含有する着色重合体粒子が生成する。本発明では、この着色重合体粒子をトナーとして使用することができるが、トナーの保存性（耐ブロッキング性）、低温定着性、定着時の溶融性などを改善する目的で、懸濁重合によって得られた着色重合体粒子の上に、さらに重合体層を形成して、コア・シェル型構造を有するカプセルトナーとすることができる。

【0074】

2. コア・シェル構造を有するトナーの製造法

コア・シェル型構造の形成方法は、特に限定されないが、重合トナーの場合には、前記着色重合体粒子をコア粒子とし、該コア粒子の存在下にシェル用重合性単量体を重合して、コア粒子の表面に重合体層（シェル）を形成する方法が好ましい。シェル用重合性単量体として、コア粒子を構成する重合体成分の $T_g$ よりも高い $T_g$ を有する重合体を形成するものを使用すると、トナーの保存性を改善することができる。

40

【0075】

一方、コア粒子を構成する重合体成分の $T_g$ を低く設定することにより、重合トナーの定着温度を下げたり、溶融特性を改善したりすることができ、それによって、印字（複写、印刷など）の高速化やフルカラー化、OHP（オーバーヘッドプロジェクター）透過性などに好適に対応することができる。

【0076】

コア及びシェルを形成するための重合性単量体としては、前述のモノビニル系単量体の中

50

から好ましいものを適宜選択することができる。コア用重合性単量体とシェル用重合性単量体との重量比は、通常40/60~99.9/0.1、好ましくは60/40~99.7/0.3、より好ましくは80/20~99.5/0.5である。シェル用重合性単量体の割合が過小であると、保存性の改善効果が小さく、過大であると、定着温度の低減効果が小さくなる。

#### 【0077】

シェル用重合性単量体により形成される重合体のT<sub>g</sub>は、通常50℃超過120℃以下、好ましくは60℃超過110℃以下、より好ましくは80℃超過105℃以下である。コア用重合性単量体から形成される重合体とシェル用重合性単量体から形成される重合体との間のT<sub>g</sub>の差は、好ましくは10℃以上、より好ましくは20℃以上、特に好ましくは30℃以上である。多くの場合、定着温度と保存性のバランスの観点から、コア用重合性単量体として、T<sub>g</sub>が通常60℃以下、好ましくは、40~60℃の重合体を形成しうるものを選択するのが好ましい。一方、シェル用重合性単量体としては、スチレンやメチルメタクリレートなどのT<sub>g</sub>が80℃を越える重合体を形成する単量体を、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することが好ましい。

#### 【0078】

シェル用重合性単量体は、コア粒子の平均粒径よりも小さな液滴として重合反応系に添加することが好ましい。シェル用重合性単量体の液滴の粒径が大きすぎると、コア粒子の周囲に重合体層が均一に形成され難くなる。シェル用重合性単量体を小さな液滴とするには、シェル用重合性単量体と水系分散媒体との混合物を、例えば、超音波乳化機などを用いて、微分散処理を行い、得られた分散液を反応系に添加すればよい。シェル用重合性単量体が、20℃の水に対する溶解度が0.1重量%以上の比較的水溶性の単量体（例えば、メチルメタクリレート）である場合には、コア粒子の表面に比較的速度やかに移行しやすいので、微分散処理を行う必要はないが、均一なシェルを形成する上で、微分散処理を行うことが好ましい。シェル用重合性単量体が、20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満の単量体（例えば、スチレン）の場合には、微分散処理を行うか、あるいは20℃の水に対する溶解度が5重量%以上の有機溶媒（例えば、アルコール類）を反応系に加えることにより、コア粒子の表面に移行しやすくすることが好ましい。

#### 【0079】

シェル用重合性単量体には、帯電制御剤を加えることができる。帯電制御剤としては、前述したコア粒子製造に使用すると同様のものが好ましく、使用する場合には、シェル用重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の割合で用いられる。

#### 【0080】

コア・シェル型構造の重合トナーを製造するには、コア粒子を含有する懸濁液中に、シェル用重合性単量体またはその水系分散液を一括的、または連続的もしくは断続的に添加する。シェル用重合性単量体を添加する際に水溶性のラジカル開始剤を添加することがシェルの形成する上で好ましい。シェル用重合性単量体の添加の際に水溶性重合開始剤を添加すると、シェル用重合性単量体に移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性重合開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体（シェル）を形成しやすくなると考えられる。

#### 【0081】

水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；2,2'-アゾビス〔2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド〕、2,2'-アゾビス-〔2-メチル-N-〔1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル〕プロピオンアミド〕等のアゾ系開始剤などを挙げるができる。水溶性重合開始剤の量は、シェル用重合性単量体100重量部に対して、通常0.1~50重量%、好ましくは1~20重量%である。

#### 【0082】

シェルの平均厚みは、通常0.001~1.0μm、好ましくは0.003~0.5μm、よりに好ましくは0.005~0.2μmである。シェル厚みが大きすぎると定着性が

低下し、小さすぎると保存性が低下する。重合法トナーのコア粒子径、及びシェルの厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作意に選択した粒子の大きさ及びシェル厚みを直接測ることにより得ることができ、電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径と、シェルを形成する重合性単量体の使用量から算定することができる。

#### 【0083】

##### (10) トナー

本発明の静電荷像現像用トナー（コア・シェル型構造を有するカプセルトナーを含む）の体積平均粒径は、通常  $1 \sim 12 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $2 \sim 11 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $3 \sim 10 \mu\text{m}$  である。解像度を高めて高精細な画像を得る場合には、トナーの体積平均粒径を好ましくは  $2 \sim 9 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $3 \sim 8 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは  $3 \sim 7 \mu\text{m}$  にまで小さくすることが特に望ましい。

10

#### 【0084】

本発明のトナーの体積平均粒径 ( $d_v$ ) / 個数平均粒径 ( $d_p$ ) で表される粒径分布は、通常 1.7 以下、好ましくは 1.5 以下、より好ましくは 1.3 以下である。トナーの体積平均粒径が大きすぎると、解像度が低下しやすくなる。トナーの粒径分布が大きいと、大粒径のトナーの割合が多くなり、解像度が低下しやすくなる。

#### 【0085】

本発明のトナーは、長径 ( $d_l$ ) と短径 ( $d_s$ ) との比 ( $d_l / d_s$ ) で表される球形度が、好ましくは  $1 \sim 1.3$ 、より好ましくは  $1 \sim 1.2$  の実質的に球形であることが好ましい。実質的に球形のトナーを非磁性一成分現像剤として用いると、感光体上のトナー像の転写材への転写効率が向上する。このような球形のトナーは、懸濁重合法により得ることができる。

20

#### 【0086】

##### (11) 非磁性一成分現像剤

本発明の重合トナーは、各種現像剤のトナー成分として使用することができるが、非磁性一成分現像剤として使用することが好ましい。本発明の重合トナーを非磁性一成分現像剤とする場合には、必要に応じて外添剤を混合することができる。外添剤としては、流動化剤や研磨剤などとして作用する無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。

#### 【0087】

無機粒子としては、例えば、二酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレンーアクリル酸エステル共重合体粒子、コアがスチレン重合体でシェルがメタクリル酸エステル共重合体で形成されたコア・シェル型粒子などが挙げられる。

30

#### 【0088】

これらの中でも、無機酸化物粒子が好ましく、二酸化ケイ素が特に好ましい。無機微粒子表面を疎水化処理することができ、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好適である。外添剤は、2種以上を組み合わせ用いてもよく、外添剤を組み合わせ用いる場合には、平均粒子径の異なる無機粒子同士または無機粒子と有機樹脂粒子とを組み合わせる方法が好適である。外添剤の量は、特に限定されないが、重合トナー 100 重量部に対して、通常 0.1 ~ 6 重量部である。外添剤を重合トナーに付着させるには、通常、重合トナーと外添剤とをヘンシェルミキサーなどの混合機に入れて攪拌する。

40

#### 【0089】

##### 【実施例】

以下に、合成例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。物性等の測定方法は、以下のとおりである。

#### 【0090】

50

## (1) 粒径及び粒径分布

重合体粒子の体積平均粒径 ( $d_v$ )、及び体積平均粒径 ( $d_v$ ) と個数平均粒径 ( $d_p$ ) との比 ( $d_v/d_p$ ) で表わされる粒径分布は、マルチサイザー (ベックマン・コールター社製) により測定した。その測定条件は、アパーチャー径 =  $100\mu\text{m}$ 、媒体 = イソトン I I、測定粒子個数 = 100, 000 個であった。

【0091】

## (2) 球形度

走査型電子顕微鏡で重合体粒子の写真を撮影し、その写真をネクサス 9000 型の画像処理装置で読み込み、重合体粒子の長径 ( $r_l$ ) と短径 ( $r_s$ ) との比 ( $r_l/r_s$ ) を測定した。重合体粒子の測定個数を 100 個とした。測定値を平均して、球形度 ( $r_l/r_s$ ) を算出した。

10

【0092】

## (3) ブローオフ帯電量

$100\text{cm}^3$  のボールミルポットにキャリア (TEFV 150/250) 57 g とトナー 3 g を投入して、30 分間攪拌して混合した後、ブローオフ帯電量測定装置 TB-200 (東芝ケミカル製) を使用して、トナーの単位重量当たりの帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ ) を測定した。

【0093】

## (4) 印字濃度

実施例及び比較例で得られたトナーを非磁性一成分現像方式のプリンター (沖データ社製、商品名「マイクロライン 14 n」) に入れて、ベタの印字を行なった。印字の環境条件は、低温/低湿 (温度  $10^\circ\text{C}$ /相対湿度 20%; L/L)、常温/常湿 (温度  $23^\circ\text{C}$ /相対湿度 50%; N/N)、及び高温/高湿 (温度  $35^\circ\text{C}$ /相対湿度 80%; H/H) とした。各環境条件下で初期から 1, 000 枚の連続印字を行なった後、印字濃度を測定した。印字濃度は、マクベス反射濃度計 RD914 型 (A Division Kolimorgan Instruments Corp. 製) を用いて、ベタ印字部の印字濃度を測定した。

20

【0094】

## (5) 感光体カブリ

実施例及び比較例で得られたトナーを非磁性一成分現像方式のプリンター (沖データ社製、商品名「マイクロライン 14 n」) に入れて、5% 濃度で初期から 1, 000 枚の連続印字を行なった。印字の環境条件は、低温/低湿 (温度  $10^\circ\text{C}$ /相対湿度 20%; L/L)、常温/常湿 (温度  $23^\circ\text{C}$ /相対湿度 50%; N/N)、及び高温/高湿 (温度  $35^\circ\text{C}$ /相対湿度 80%; H/H) とした。1, 000 枚の連続印字後、黒ベタで印字し、表面に有機感光体 (OPC) 層が設けられている感光体ドラム上の非画像部分のトナーをメンディングテープで紙に転写し、白色度計 (日本電色社製) で反射率の値 ( $R_2$ ) を測定した。一方、メンディングテープだけを紙に貼り、白色度計で反射率の値 ( $R_1$ ) を測定した。両者の差 ( $R_1 - R_2$ ) を感光体カブリとした。

30

【0095】

## (6) 耐久カブリ

実施例及び比較例で得られたトナーを非磁性一成分現像方式のプリンター (沖データ社製、商品名「マイクロライン 14 n」) に入れて、常温/常湿 (温度  $23^\circ\text{C}$ /相対湿度 50%; N/N) 環境下で、5% 濃度で初期から連続印字を行なった。1, 000 枚印字する毎に、黒ベタで印字し、白色度計 (日本電色社製) で測定した転写紙の非画像部のカブリが 15% 以下の画質を維持することができる印字枚数を調べた。カブリは、印字後の白色度を  $H_2$  とし、印字前の白色度を  $H_1$  とすると、カブリ =  $[(H_1 - H_2)/H_1] \times 100$  の式から算出することができる。耐久カブリは、以下の基準で評価した。

40

○: 連続印字枚数が 10, 000 以上、

△: 連続印字枚数が 10, 000 未満。

【0096】

50



### 〔合成例 1〕 負帯電制御樹脂 (A 1) の合成

スチレン 82%、*n*-ブチルアクリレート 11%、及び 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 7% からなる重合性単量体 100 部をトルエン 900 部中に投入し、アゾビスジメチルバレロニトリル 4 部の存在下、80℃で 8 時間反応させた。反応終了後、トルエンを減圧留去して、スルホン酸基含有共重合体を得た。該スルホン酸基含有共重合体の重量平均分子量 (Mw) は、20,000 であった。該スルホン酸基含有共重合体を負帯電制御樹脂 (A 1) と呼ぶ。負帯電制御樹脂 (A 1) の「官能基を持つ構造単位の重量%」は、7% である。

【0097】

### 〔合成例 2〕 負帯電制御樹脂 (A 2) の合成

合成例 1 と同様にして、スチレン 95.2% と 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 4.8% とを共重合させて、スルホン酸基含有共重合体を得た。該スルホン酸基含有共重合体の重量平均分子量 (Mw) は、8,000 であった。該スルホン酸基含有共重合体を負帯電制御樹脂 (A 2) と呼ぶ。負帯電制御樹脂 (A 2) の「官能基を持つ構造単位の重量%」は、4.8% である。

【0098】

### 〔合成例 3〕 負帯電制御樹脂 (A 3) の合成

合成例 1 と同様にして、スチレン 86%、*n*-ブチルアクリレート 9%、及び 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 5% を共重合させて、スルホン酸基含有共重合体を得た。この該スルホン酸基含有共重合体の重量平均分子量 (Mw) は、20,000 であった。該スルホン酸基含有共重合体を負帯電制御樹脂 (A 3) と呼ぶ。負帯電制御樹脂 (A 3) の「官能基を持つ構造単位の重量%」は、5% である。

【0099】

### 〔実施例 1〕

#### 1. コア用重合性単量体組成物の調製

スチレン 80.5 部、アクリル酸ブチル 19.5 部、ジビニルベンゼン 0.7 部、及びポリメタクリル酸メチルマクロマー (東亜合成化学社製、商品名「AA6」) からなるコア用重合性単量体に、カーボンブラック (三菱化学社製、商品名「#25」7 部)、負帯電制御樹脂 (A 1) 1 部、ニグロシン染料 (正帯電制御剤; オリエント化学工業社製、商品名「ボントロン N-01」) 0.4 部、*t*-ドデシルメルカプタン 1.7 部、及びジペンタエリスリトールヘキサミリスレート 10 部を加えて、攪拌、混合して、均一分散させてコア用重合性単量体組成物を調製した。

【0100】

#### 2. 水系分散媒体の調製

イオン交換水 250 部に塩化マグネシウム 9.8 部を溶解した水溶液に、イオン交換水 50 部に水酸化ナトリウム 6.9 部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド分散液を調製した。生成したコロイドの粒径分布を測定した結果、個数平均粒径 D50 (個数粒径分布の 50% 累積値) が 0.37  $\mu\text{m}$ 、D90 (個数粒径分布の 90% 累積値) が 0.68  $\mu\text{m}$  であった。粒径分布は、粒径分布測定装置 (SALD 2000A 型、島津製作所株式会社製) を用いて測定した。粒径分布の測定条件は、屈折率が 1.55-0.20i、超音波照射時間が 5 分間であり、分散媒として 10% 食塩水を使用した。

【0101】

#### 3. 液滴の形成工程

上記で得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、コア用重合性単量体組成物、及び重合開始剤として *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 5 部を投入し、プロペラ式攪拌機を用いて攪拌混合した。次いで、回転子の回転数 15,000 rpm で稼働している高速回転剪断型攪拌装置 (エバラマイルダー; 荏原製作所社製、商品名「MDN 303 V」) に、ポンプを用いて混合液を供給し、コア用重合性単量体組成物の液滴を形成した。

10

20

30

40

50

## 【0102】

## 4. 重合工程

コア用重合性単量体組成物の液滴を含有する水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に移した。水分散液を加熱し、重合を開始した。反応器のジャケット温度と反応器内の液温とを測定し、カスケード制御法を用いて、反応器内の水分散液の温度が90℃で一定になるように、ジャケット温度をコントロールした。重合転化率がほぼ100%に達したときに、サンプリングし、生成した着色重合体粒子（コア粒子）の粒径を測定したところ、7.81 μmであった。

## 【0103】

次に、コア粒子の水分散液を含有する反応器内に、シェル形成用重合性単量体としてメチルメタクリレート1部を添加した。さらに、2, 2'-アゾビス〔2-メチルーN-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド〕（和光純薬社製、商品名「VA-086」）0.1部をイオン交換水10部に溶解した開始剤溶液を反応器内に添加し、3時間重合を継続した。反応を停止して、pH9.5のコア・シェル型構造を有する重合体粒子の水分散液を得た。

## 【0104】

この水分散液を攪拌しながら、硫酸を添加してpHを5以下にすることにより酸洗浄（25℃、10分間）を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を数回繰り返して、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃で2昼夜乾燥を行い、重合体粒子を回収した。

## 【0105】

## 5. 重合トナー

このようにして得られた重合体粒子（コア・シェル型重合トナー）の体積平均粒径（ $d_v$ ）は7.82 μmで、体積平均粒径（ $d_v$ ）／個数平均粒径（ $d_p$ ）は1.20で、球形度（ $r_l/r_s$ ）は1.1であった。この重合体粒子100部に、疎水化処理されたコロイダルシリカ（日本アエロジル社製、商品名「RX-200」）0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して非磁性一成分現像剤（トナー）を調製した。結果を表1に示す。

## 【0106】

## 〔実施例2〕

実施例1において、ニグロシン系染料（正帯電制御剤；オリエント化学工業社製、商品名「ボントロンN-01」）の添加量を0.4部から0.2部に変えたこと以外は、実施例1と同様に操作した。結果を表1に示す。

## 【0107】

## 〔比較例1〕

実施例1において、ニグロシン染料（正帯電制御剤；オリエント化学工業社製、商品名「ボントロンN-01」）を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様に操作した。結果を表1に示す。

## 【0108】

## 〔比較例2〕

実施例1において、ニグロシン染料（正帯電制御剤；オリエント化学工業社製、商品名「ボントロンN-01」）の添加量を0.4部から0.6部に変えたこと以外は、実施例1と同様に操作した。結果を表1に示す。

## 【0109】

## 【表1】

10

20

30

40

	実施例		比較例	
	1	2	1	2
負帯電制御樹脂(A1)				
重量平均分子量	$2.0 \times 10^4$	$2.0 \times 10^4$	$2.0 \times 10^4$	$2.0 \times 10^4$
官能基重量%(a)	7	7	7	7
添加重量部(b)	1	1	1	1
正帯電制御剤(B1)				
添加重量部(c)	0.4	0.2	—	0.6
$(c \times 100) / (a \times b)$	5.7	2.9	0	8.6
トナー				
体積平均粒径( $\mu\text{m}$ )	7.82	7.76	7.80	7.60
粒径分布(dv/dp)	1.20	1.21	1.19	1.22
帯電量( $\mu\text{C/g}$ )	-78.5	-72.3	-70.2	-56
印字濃度				
L/L	1.34	1.36	1.25	1.20
N/N	1.32	1.33	1.18	1.18
H/H	1.30	1.30	1.14	1.12
感光体カブリ				
L/L	1.6	2.0	1.6	3.2
N/N	2.4	3.1	3.7	5.3
H/H	3.7	5.1	24.1	18.4
耐久性				
カブリ	○	○	△	△

10

20

## 【0110】

(脚注)

(1) 負帯電制御樹脂(A1): スルホン酸基含有共重合体

30

(2) 正帯電制御剤(B1): ニグロシン染料、オリエント化学工業社製、商品名「ボントロンN-01」

## 【0111】

[比較例3]

実施例1において、負帯電制御樹脂(A1) 1部を負帯電制御樹脂(A2) 2部に、ニグロシン染料(正帯電制御剤) 0.4部を第4級アンモニウム塩化合物(オリエント化学工業社製、商品名「ボントロンP-51」) 0.5部に、それぞれ代えたこと以外は、実施例1と同様に操作した。結果を表2に示す。

## 【0112】

[比較例4]

実施例1において、負帯電制御樹脂(A1)をアゾ系含クロム錯塩(負帯電制御剤; 保土ヶ谷化学工業社製、商品名「スピロンブラックTRH」)に代え、かつ、ニグロシン染料(正帯電制御剤)の添加量を0.4部から0.25部に変えたこと以外は、実施例1と同様に操作した。結果を表2に示す。

40

## 【0113】

[比較例5]

実施例1において、負帯電制御樹脂(A1) 1部を負帯電制御樹脂(A3) 5部に代えて、かつ、ニグロシン染料(正帯電制御剤)の添加量を0.4部から0.3部に変えたこと以外は、実施例1と同様に操作した。結果を表2に示す。

## 【0114】

50

【表 2】

	比較例		
	3	4	5
負帯電制御樹脂(A2)			
重量平均分子量	$8.0 \times 10^4$	-	-
官能基重量%(a)	4.8	-	-
添加重量部(b)	2	-	-
負帯電制御樹脂(A3)			
重量平均分子量	-	-	$2.0 \times 10^4$
官能基重量%(a)	-	-	5
添加重量部(b)	-	-	5
負帯電制御剤(A4)			
添加重量部(b)	-	1	-
正帯電制御剤(B1)			
添加重量部(c)	-	0.25	0.3
正帯電制御剤(B2)			
添加重量部(c)	0.5	-	-
$(c \times 100) / (a \times b)$	5.2	-	1.2
トナー			
体積平均粒径( $\mu\text{m}$ )	7.50	7.60	7.50
粒径分布( $d_v / d_p$ )	1.20	1.22	1.20
帯電量( $\mu\text{C} / \text{g}$ )	-	-56	-
印字濃度			
L/L	1.24	1.18	1.15
N/N	1.20	1.14	1.10
H/H	1.15	1.08	1.05
感光体カブリ			
L/L	3.3	3.2	3.3
N/N	4.8	5.3	4.8
H/H	12.7	18.4	15.0
耐久性			
カブリ	○	△	○

10

20

30

40

50

## 【0115】

(脚注)

(1) 負帯電制御樹脂(A2): スルホン酸基含有共重合体

(2) 負帯電制御樹脂(A3): スルホン酸基含有共重合体

(3) 負帯電制御剤(A4): アゾ系含クロム錯塩顔料(保土ヶ谷化学工業社製、商品名「スピロンブラックTRH」)

(4) 正帯電制御剤(B1): ニグロシン染料(オリエント化学工業社製、商品名「ボントロンN-01」)

(5) 正帯電制御剤(B2): 第4級アンモニウム塩化合物(オリエント化学工業社製、商品名「ボントロンP-51」)

## 【発明の効果】

本発明によれば、環境変動による帯電量の変化が小さく、印字濃度が高く、高温/高湿環境下での感光体カブリが少なく、さらには耐久時のカブリが少なく、高速プリンターに対応することができる負帯電性の静電荷像現像用トナーが提供される。本発明の負帯電性ト

ナーは、高速プリンターなどに適用することができる。